

特開平10-158336

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 220/00

C 0 8 F 220/00

C 0 9 D 5/03

C 0 9 D 5/03

7/06

7/06

133/00

133/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-321642

(22)出願日

平成8年(1996)12月2日

(71)出願人 000162076

共栄社化学株式会社

大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号

サンマリオン大阪ビル

(72)発明者 小坂 薫

奈良県櫻井市大字大西796

(72)発明者 浦松 幸夫

京都府城陽市富野堀口154番地の96

(74)代理人 弁理士 小宮 良雄

(54)【発明の名称】 アクリル系高分子共重合物とその共重合物を成分とする粉体塗料用レベリング剤

(57)【要約】

【課題】粉体塗料用レベリング剤として有用な新規物質、その新規物質を成分とする粉体塗料用レベリング剤を提供する。

【解決手段】アルキル基の炭素数が2～22のアルキル(メタ)アクリレートおよびアルケニル基の炭素数が2～22アルケニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1種の構造単位(A)と、モノカルボン酸またはモノアミンが結合したイソシアネート変性アクリル類の構造単位(B)とからなり、数平均分子量が4,000～100,000であるアクリル系高分子共重合物は、粉体塗料用レベリング剤の成分として適している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が2～22のアルキル(メタ)アクリレートおよびアルケニル基の炭素数が2～22アルケニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1種の構造単位(A)と、モノカルボン酸またはモノアミンが結合したイソシアネート変性アクリル類の構造単位(B)とからなり、数平均分子量が4,000～100,000であることを特徴とするアクリル系高分子共重合体。

【請求項2】 請求項1に記載の構造単位(A)と、同じく構造単位(B)と、ジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートからなる構造単位(C)とからなり、数平均分子量が4,000～100,000であることを特徴とするアクリル系高分子共重合体。

【請求項3】 前記構造単位(C)がヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ヒドロキシアルキル基の炭素数2～4)、アルキルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数1～12)、アルケニルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルケニル基の炭素数1～12)、アルキルアルケニルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキルアルケニル基の炭素数1～12)、アルキルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数1～12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2～4)、アルケニルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルケニル基の炭素数1～12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2～4)、アルキルアルケニルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキルアルケニル基の炭素数1～12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2～4)から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項2に記載のアクリル系高分子共重合体。

【請求項4】 アルキル(メタ)アクリレートおよびアルケニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1種の構造単位(A)と、モノカルボン酸またはモノアミンが結合したイソシアネート変性アクリル類の構造単位(B)とを、重合鎖中に含む共重合体を成分とする粉体塗料用レベリング剤。

【請求項5】 構造単位(B)がジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートの官能基をジイソシアネートで変性し、モノカルボン酸またはモノアミンを結合させた(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項4に記載の粉体塗料用レベリング剤。

【請求項6】 前記重合鎖中にジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートからなる構造単位(C)が含まれている共重合体を成分とすることを特徴とする請求項4に記載の粉体塗料用レベリング剤。

【請求項7】 構造単位(B)がジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートの官能基をジイソシアネートで変性してモノカルボン酸またはモノアミンを結合させた(メタ)アクリレートあり、構造単位

(C)が該官能基を未変性のまま残した(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項6に記載の粉体塗料用レベリング剤。

【請求項8】 該共重合体の凝固点が30℃以上であることを特徴とする請求項4または6に記載の粉体塗料用レベリング剤。

【請求項9】 構造単位(A)と構造単位(B)の重量比が30～80重量部と70～20重量部であることを特徴とする請求項4または6に記載の粉体塗料用レベリング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアクリル系高分子共重合体とその共重合体を成分とする粉体塗料用レベリング剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】非水系塗料、特に粉体塗料は、一般にレベリング性が劣るため、高外観を要求される用途には使用が困難であった。しかし、最近では環境汚染対策から、溶剤系塗料に代わるものとして粉体塗料の用途が拡大してきており、それに伴いより高性能なレベリング剤が求められている。

【0003】このため従来よりアクリル系レベリング剤が提案されている。例えば特公昭44-9570号公報には非溶剤液体塗料に適したレベリング剤について記載されている。粉体塗料のレベリング剤については、例えば特開昭59-84954公報にアマイドワックスと(メタ)アクリレート系共重合体の混合物が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来の粉体塗料のレベリング剤は、ある程度のレベリング効果は認められるものの、溶剤系塗料におけるレベリング剤の使用効果に比べると著しく劣った塗装外観しか得られていない。このため粉体塗料の用途が限定される一因となっている。

【0005】本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、粉体塗料用レベリング剤として有用な新規物質を提供し、さらにはその新規物質を成分とする粉体塗料用レベリング剤を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者は、アクリル系高分子重合体が塗料、特に粉体塗料においてレベリング剤として有効であることを予測し、その予測のもとに各種のアクリル系高分子重合体、共重合体を合成し、粉体塗料用レベリング剤としての性能評価実験を行った結果、優れた性能を有する新規なアクリル系高分子共重合体を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の請求項1に記載のアクリル系高分子共重合体は、アルキル基の炭素数が2～22のアルキ

ル(メタ)アクリレートおよびアルケニル基の炭素数が2~22アルケニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1種の構造単位(A)と、モノカルボン酸またはモノアミンが結合したイソシアネート変性アクリル類の構造単位(B)とからなり、数平均分子量が4,000~100,000であることを特徴とする。

【0008】構造単位(A)のアルキル(メタ)アクリレート、アルケニル(メタ)アクリレートとして、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。なかでもラウリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが粉体塗料用レベリング剤としての用途に好ましい。

【0009】構造単位(B)のイソシアネート変性アクリル類には、例えば2-イソシアネートエチルメタクリレート、メタクロイルイソシアネートがある。さらに構造単位(B)のイソシアネート変性アクリル類に結合するモノカルボン酸としては、炭素数12以上が好ましく、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸、安息香酸等がある。同じくモノアミンとしては、1級または2級のものが良く、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ジステアリルアミン等がある。

【0010】本発明の請求項2に記載のアクリル系高分子共重合物は、前記の構造単位(A)と、構造単位(B)と、ジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートからなる構造単位(C)とからなり、数平均分子量が4,000~100,000であることを特徴とする。

【0011】前記構造単位(C)は、例えばヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(ヒドロキシアルキル基の炭素数2~4)、アルキルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数1~12)、アルケニルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルケニル基の炭素数1~12)、アルキルアルケニルモノアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキルアルケニル基の炭素数1~12)、アルキルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数1~12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2~4)、アルケニルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルケニル基の炭素数1~12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2~

4)、アルキルアルケニルポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(アルキルアルケニル基の炭素数1~12、ポリアルキレングリコール基の炭素数2~4)から選ばれる少なくとも1種類である。

【0012】前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの具体例は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートである。前記アルキル(またはアルケニルまたはアルキルアルケニル)モノ(またはポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートの具体例は、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリオキシエチレノニルフェノール(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸である。

【0013】本発明の請求項4に記載の粉体塗料用レベリング剤は、アルキル(メタ)アクリレートおよびアルケニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1種の構造単位(A)と、モノカルボン酸またはモノアミンが結合したイソシアネート変性アクリル類の構造単位(B)とを、重合鎖中に含む共重合物を成分とするものである。

【0014】請求項5に記載のように、構造単位(B)がジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートの官能基をジイソシアネートで変性し、モノカルボン酸またはモノアミンを結合させた(メタ)アクリレートであることにより請求項4に記載の粉体塗料用レベリング剤は好適に実施できる。ジイソシアネートに対する官能基は、例えばヒドロキシル基であり、かかる官能基を少なくとも1基、(メタ)アクリレート分子内に有していればよい。この官能基をジイソシアネートと反応させた後、モノカルボン酸またはモノアミンと公知の手法により反応させる。

【0015】本発明の請求項6に記載の粉体塗料用レベリング剤は、共重合物の重合鎖中に構造単位(A)と、構造単位(B)とを含み、さらにジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートからなる構造単位(C)が含まれている。

【0016】請求項7に記載のように、構造単位(B)がジイソシアネートに対する官能基を有する(メタ)アクリレートの官能基をジイソシアネートで変性してモノカルボン酸またはモノアミンを結合させた(メタ)アクリレートあり、構造単位(C)が該官能基を未変性のまま残した(メタ)アクリレートであることにより請求項6に記載の粉体塗料用レベリング剤は好適に実施できる。

【0017】ジイソシアネートに対する官能基有する(メタ)アクリレートとの反応に適したジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、およびこれらイソシアネートの2量体重合体がある。中でも反応制御のし易さから2,4-トリレンジイソシアネートが好ましい。

【0018】本発明の粉体塗料用レベリング剤は、請求項8に記載のとおり、共重合物の凝固点は30℃以上が好ましい。さらに好ましくは40℃以上である。凝固点が30℃以上であると粉末化しやすいので粉体塗料へ容易に混入できるが、30℃未満であると粉末化時にシリカ等のキャリアやワックス等の配合が必要となり、その配合物により副作用や添加量の増加が必要になったりする。

【0019】また本発明の粉体塗料用レベリング剤は、請求項9に記載のとおり、構造単位(A)と構造単位(B)の重量比は30～80重量部と70～20重量部であると好適に実施できる。

【0020】本発明の共重合物は、構造単位(A)の単量体の1種または2種以上と、構造単位(B)の単量体を共重合することにより得られる。別な手法として構造単位(A)の単量体と、構造単位(B)の単量体の中間原料であるイソシアネート変性アクリル類の単量体とを共重合しておき、その共重合物のジイソシアネート基にモノカルボン酸またはモノアミンを反応させても目的の共重合物を得ることができる。さらには、構造単位(A)の単量体と、構造単位(B)の単量体の中間原料であるジイソシアネートに対する官能基を分子内に有する(メタ)アクリレートの単量体とを共重合しておき、その共重合物をイソシアネート化してイソシアネート基を有する共重合物を得た後、そのジイソシアネート基にモノカルボン酸またはモノアミンを反応させても目的の共重合物を得ることができる。

【0021】本発明の粉体塗料用レベリング剤は、共重合物の分子量によりレベリング効果に影響があり、数平均分子量が4,000～100,000、好ましくは6,000～50,000の範囲となるように合成する。このときアルキルメルカプタン等の重合調整剤を使用すると分子量の調節が容易となる。

【0022】上記の共重合は、公知の方法で重合することができ、例えば溶液重合法が一般的で、不活性溶剤中で重合開始剤の存在下に通常70～150℃、好ましくは80～130℃の反応温度で約1～15時間、好ましくは4～8時間反応を続ける。

【0023】使用溶剤としては生成する共重合体を溶解

し、かつ重合後、減圧濃縮等で容易に除去できるものを使用することが望ましい。かかる溶剤としては、トルエン、キシレン、ソルベッソ100等の芳香族溶剤や酢酸ブチル、酢酸イソブチル等の酢酸エステルが望ましい。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾビスイソブチレート等のアゾ系化合物、ラウロイルパーオキサイド、ジソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化化物など、通常のラジカル重合に使用できるラジカル開始剤が使用される。

【0024】また本発明の粉体塗料用レベリング剤は、所期の共重合物に脱ガス剤、例えばベンゾインを併用するとより、塗装後の良好な塗膜外観が得られる。共重合物をレベリング剤として粉体塗料に添加するに際し、添加を容易にする目的で共重合物をシリカに吸着させたり、水素添加ひまし油等のワックスと混合することでもできるし、その他の添加剤を加えてもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、粉体塗料用レベリング剤としての用途を有する新規なアクリル系高分子共重合物が得られた。このアクリル系高分子共重合物を粉体塗料に混入することで、塗装直後から硬化するまでの間、塗料の流動性を調整し、塗装完了後の塗装面の平滑性および光沢を高めるために有効である。

【0026】かかるアクリル系高分子共重合物成分とする本発明の粉体塗料用レベリング剤は、粉体塗料に添加し、塗装した面のレベリング性が良好で、光沢に優れている。また、このレベリング剤は、塗装面の塗膜性能に悪影響を与えないものである。さらに本発明の粉体塗料用レベリング剤は、形状を粉体にしやすいので、粉体塗料への添加を容易にすることができる。

【0027】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

環流冷却器、温度計、攪拌機、および滴下槽を備えた重合装置に酢酸ブチル300部を入れ、窒素雰囲気下で、以下に示す割合の混合物溶液を110℃において約3時間かけて滴下した。滴下終了後アゾビスイソブチロニトリル5部を加え110℃に2時間保った。

【0029】

ステアリン酸アクリレート	324部
メタクロイルイソシアネート	111部
ドデシルメルカプタン	10部
アゾビスイソブチロニトリル	15部
酢酸ブチル	200部

次いで、ステアリン酸281部を加え、110℃にて3時間半反応させた。その後130℃まで温度を上げ減圧下に酢酸ブチルを留去し、目的の共重合物を得た。

【0030】この共重合物は、ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィ（GPC）分析装置（昭和電工株式会社製 Snodex GPC System）で分子量分布の分析をした結果、数平均分子量が9,300であった。赤外線吸収スペクトルの分析では、 $2200\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が消えてイソシアネート基の消失が確認できた。アミド基-CONH-に相当する $3310\text{cm}^{-1}$ 、 $1645\text{cm}^{-1}$ 、 $1550\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が存在し、アクリレートのエステル基に由来する $1735\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が存在し、所期の共重合物の合成が確認できた。理学電機株式会社製の示差走査熱量計DSC8230Bによる分析では $48.9^\circ\text{C}$ に吸熱ピークが見られ、凝固点の確認ができた。

#### 【0031】実施例2

実施例1と同様の条件で酢酸ブチル300部を入れ、単量体および開始剤を下記配合とし共重合したあと、ベヘニン酸170部と反応させて共重合物を得た。

#### 【0032】

2-エチルヘキシルアクリレート 184部  
2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート 78部

ドデシルメルカプタン 10部  
アゾビスイソブチロニトリル 2部

実施例1と同様の分析によれば、この共重合物の数平均分子量は34,000である。イソシアネート基の消失し、アミド基、エステル基が存在し、所期の共重合物の合成が確認できた。凝固点は $43.5^\circ\text{C}$ である。

#### 【0033】実施例3

実施例1と同様の装置を用い酢酸ブチル300部を入れ、単量体および開始剤を下記配合とし、実施例1と同条件で単量体を重合した。

#### 【0034】

ステアリルアクリレート 324部  
2-ヒドロキシエチルアクリレート 58部  
ドデシルメルカプタン 10部  
アゾビスイソブチロニトリル 2部

次いで、 $40^\circ\text{C}$ まで冷却し、トリレンジイソシアネート32部を加え2時間反応させる、さらに $80^\circ\text{C}$ まで加温し2時間反応させた。

【0035】次にステアリン酸57gを加え $100^\circ\text{C}$ にて2時間反応させた。その後 $130^\circ\text{C}$ まで温度を上げ減圧下に酢酸ブチルを留去し、所望の共重合物を得た。

【0036】実施例1と同様の分析によれば、この共重合物の数平均分子量は4,000である。尿素結合-NHCONH-に由来する $3320\text{cm}^{-1}$ 、 $1630\text{cm}^{-1}$ 、 $1560\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が存在し、所期の共重合物の合成が確認できた。凝固点は $34.8^\circ\text{C}$ である。

#### 【0037】実施例4

実施例1と同様の装置を用い酢酸ブチル300部を入れ、単量体および開始剤を下記配合とし実施例1と同条件で単量体を重合した。

#### 【0038】

ステアリルアクリレート 324部  
2-ヒドロキシエチルアクリレート 58部  
ドデシルメルカプタン 10部  
アゾビスイソブチロニトリル 2部

$40^\circ\text{C}$ まで冷却し、トリレンジイソシアネート32部を加え2時間反応させる。さらに $80^\circ\text{C}$ まで加温し2時間反応させた（ここまでは実施例3と同じ）。

【0039】次にジステアリルアミン100部を加え $100^\circ\text{C}$ にて2時間反応させた。その後 $130^\circ\text{C}$ まで温度を上げ減圧下に酢酸ブチルを留去し共重合物を得た。この共重合物の凝固点は $43.8^\circ\text{C}$ である。

#### 【0040】比較例1

実施例1と同様の条件で単量体を下記配合とし数平均分子量18,000の共重合物を得た。

#### 【0041】

2-エチルヘキシルアクリレート 50部  
ドデシルメルカプタン 2.5部  
アゾビスイソブチロニトリル 1部

#### 比較例2

実施例1と同様の条件で単量体を下記配合とし数平均分子量31,000の共重合物を得た。

#### 【0042】

2-エチルヘキシルアクリレート 45部  
メトキシジエチレングリコール  
メタクリレート 5部  
ドデシルメルカプタン 0.5部  
アゾビスイソブチロニトリル 1部

#### 比較例3

BYK360P（特殊なシリカに吸着したアクリルポリマー、粉体塗料用レベリング剤、ビッケミー社製）を使用する。

#### 【0043】比較例4

水素添加ひまし油（カスターワックス）を使用する。

【0044】上記各実施例、比較例のものをレベリング剤として性能試験をした。レベリング剤を混入する粉体塗料としてポリエステルウレタン粉体塗料を採用した。

【0045】塗料配合は以下のとおりである。

#### 【0046】

①ファインディックM-8020 82部  
②クレランUI 15部  
③エビクロン2055 3部  
④酸化チタン 50部  
⑤ベンゾイン 0.3部  
⑥レベリング剤 2.5部  
計 152.8部

①ファインディックM-8020：ポリエステル樹脂、大日本インキ化学工業社製

②クレランUI：ブロックイソシアネート、住友バイエ

ルウレタン社製

③エピクロン2055：エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業社製

④タイペークCR-93：石原産業社製

⑥レベリング剤：実施例1～4、比較例1～4

添加方法および塗料の調製

上記配合品をヘンシェルミキサー（三井三池化工社製）で十分混合後さらに2軸押し出し機MP-2015型（APVケミカルマシナリー社製）を用いバレル温度100℃にて溶融練合した。冷却、分取後、さらに粉砕器にて粉砕し、目開き105 $\mu$ mの金網で篩い、通過分を性能評価用の塗料とした。

【0047】試験用サンプルの作成（塗装）方法

脱脂したSPCC-Bダグ銅板（100mm×200mm）に上記塗料を静電塗装機（GX-3300S、小野田セメント社製）を用いて約8 $\mu$ g塗布し、190℃にて20分焼き付け硬化させ、性能試験用サンプルを得た。

【0048】試験方法

光沢の試験は、上記により得られた性能試験用の各サンプルにつき、60℃および20℃における塗膜の光沢

（グロス）を村上色彩社製デジタル光沢計で測定した。レベリング性（平滑性）は、同じく各サンプルにつき塗膜を目視にて観察するとともに、表面粗さ形状測定機サーフコム590-3D（東京精密社製）で中心線平均粗さRa、最大高さRmax、十点平均粗さRz（いずれもJISB0601-1982に準ずる）を求めた。また塗膜欠陥は、各サンプルを目視にて観察し、はじきの数をかぞえた。

【0049】試験結果

上記試験方法によって試験された各サンプルに対する試験結果は下記の表1に示してある。表1から分かるように、光沢、塗膜欠陥（はじき数）、レベリング性のいずれの試験項目についても、本発明を適用する実施例1から4のレベリン剤を使用した性能試験用サンプルは、本発明を適用外の比較例1から4のレベリン剤を使用した性能試験用サンプルおよびランク（レベリン剤なしの粉体塗装）の性能試験用サンプルより優れていた。

【0050】

【表1】

表-1 試験結果

レベリング剤	塗膜欠陥 (はじき数)	60° 光沢	20° 光沢	レベリング性		
				Ra	Rmax	Rz
ブランク	多数	56.4	16.1	0.182	14.2	9.5
実施例 1	無し	99.0	93.0	0.031	2.1	1.3
実施例 2	無し	93.0	78.0	0.051	2.5	1.8
実施例 3	無し	92.6	76.0	0.041	2.8	2.0
実施例 4	無し	93.0	78.0	0.042	2.4	2.1
比較例 1	無し	85.3	51.0	0.157	6.2	3.3
比較例 2	無し	85.0	50.1	0.160	7.4	3.8
比較例 3	1～2	91.1	50.5	0.088	2.9	2.5
比較例 4	5～10	77.7	47.6	0.150	10.5	5.8